

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **BR 10 2012 029230-0 A2**



(22) **Data de Depósito:** 16/11/2012

(43) **Data da Publicação:** 23/12/2014  
(RPI 2294)

(54) **Título:** PROCESSO PARA MONITORAMENTO DA QUALIDADE DE COMBUSTÍVEL E ÓLEOS LUBRIFICANTES E KIT PARA REALIZAR O REFERIDO MONITORAMENTO

(51) **Int.Cl.:** G01N33/30

(73) **Titular(es):** Universidade Federal do Amazonas,  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

(72) **Inventor(es):** Cristiane Gimenes de Souza, Jamal da Silva Chaar, Luiz Antonio d' Avila

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA MONITORAMENTO DA QUALIDADE DE COMBUSTÍVEL E ÓLEOS LUBRIFICANTES E KIT PARA REALIZAR O REFERIDO MONITORAMENTO. A presente invenção descreve um processo para monitoramento da qualidade de combustíveis e óleos lubrificantes, e também um kit para realizar o referido monitoramento. O processo de monitoramento identifica aditivos detergente/dispersantes em fluidos hidrocarbônicos que os contenha, preferencialmente combustíveis e óleos Lubrificantes com eles aditivos através da diferença de comportamento cromatográfico. Isto porque os aditivos detergentes/dispersantes são polares e têm natureza básica, enquanto os combustíveis (gasolina e óleo diesel) e os óleos base lubrificantes têm natureza essencialmente hidrocarbônica. O processo de monitoramento da presente invenção é simples, barato, seguro e de fácil execução e pode ser utilizado quer pelo consumidor e órgão fiscalizador, quer pelo produtor ou distribuidor.



1



2

## RELATÓRIO DESCRITIVO

Patente de Invenção para "PROCESSO PARA MONITORAMENTO DA  
QUALIDADE DE COMBUSTÍVEIS E ÓLEOS LUBRIFICANTES E KIT PARA  
5 REALIZAR O REFERIDO MONITORAMENTO"

### CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção descreve um processo para monitoramento da qualidade  
de combustíveis e óleos lubrificantes, e também um kit para realizar o  
10 monitoramento. O processo de monitoramento identifica aditivos detergentes e/ou  
dispersantes em combustíveis e óleos lubrificantes com eles aditivados através da  
diferença de comportamento cromatográfico. Isto porque os aditivos  
detergentes/dispersantes têm natureza polar, enquanto os combustíveis (gasolina  
e óleo diesel) e os óleos base lubrificantes têm natureza essencialmente  
15 hidrocarbônica. O processo de monitoramento da presente invenção é simples,  
barato, seguro e de fácil execução e pode ser utilizado quer pelo consumidor e  
órgão fiscalizador, quer pelo produtor ou distribuidor.

### ANTECEDENTES DA INVENÇÃO.

Entre os fatores que contribuem para o perfeito funcionamento dos  
20 motores de um automóvel, a qualidade do combustível e dos óleos lubrificantes é  
de vital importância para o bom desempenho do mesmo. Aspectos de potência e  
torque devem ser considerados em conjunto com aspectos de consumo e níveis de  
emissões de poluentes quando se fizer uma avaliação sobre quais combustíveis e  
óleos lubrificantes são mais adequados para determinado motor.

25 Para análise e avaliação de combustíveis aditivados, um problema encontrado  
no estado da técnica é a carência de ensaios para a identificação da presença de  
aditivos, tendo o consumidor que basear-se apenas na credibilidade das empresas  
fornecedoras e nos órgãos fiscalizadores que fazem o monitoramento dos

combustíveis. Contudo, ainda que os órgãos fiscalizadores possam atestar que o combustível encontra-se dentro das especificações, ou seja, que é um combustível de qualidade, não poderão garantir a presença de aditivos no combustível.

Do petróleo são obtidos vários derivados, dentre os quais destaca-se a gasolina, o óleo diesel e os óleos bases lubrificantes. Há muito tempo é sabido que a gasolina é um derivado do petróleo que tem o inconveniente de formar uma goma capaz de gerar depósitos no motor dos carros, devido à instabilidade na qualidade dos combustíveis. A fim de minimizar este problema, muitas pesquisas foram desenvolvidas visando, através do uso de aditivos, alcançar a redução dessa instabilidade. Tanto é que os derivados como os óleos lubrificantes e o óleo diesel possuem pacotes de aditivos com objetivos diversos, tais como: limitação das alterações químicas; proteção dos motores de eventuais depósitos; bem como, melhoria das propriedades físicas. Existem hoje no mercado diversos tipos de pacotes de aditivos que podem ser usados tanto para gasolina como para óleos lubrificantes e óleo diesel, tais como, pacotes de aditivos para evitar a corrosão, antiferruginosos, antiespumante, antioxidante, detergentes/dispersantes, desemulsificantes e corantes. Ressalte-se que os aditivos são formados por um conjunto de substâncias que apresentam várias características com o objetivo de limpar e melhorar os motores dos automóveis, diminuindo os resíduos formados na queima do combustível.

Os aditivos detergentes/dispersantes presentes nos combustíveis aditivados, foco desta invenção, têm como função limpar os bicos injetores e as válvulas presentes nos automóveis. Outro problema presente no estado da técnica reside no fato de que, embora existam no mercado diferentes gerações destes aditivos, mesmo com todo o avanço tecnológico, ainda não existe um método simples, barato e eficaz que possibilite a identificação dos mesmos. Portanto, o consumidor fica sem a certeza de que está adquirindo ou não um combustível aditivado. Conseqüentemente, a identificação da presença desses aditivos é um

fator de extrema importância, não só para os consumidores como também para os órgãos reguladores/fiscalizadores.

Entre os diversos documentos de patente encontrados no estado da técnica, relacionados à determinação de aditivos em combustíveis, destaca-se a título  
5 exemplificativo:

Documento de patente **US5244809-A**, intitulado "*Determining the concentration of additives in petroleum fuels*", determina a concentração de aditivos em combustíveis de petróleo, utilizando um sistema que engloba bomba, condutor, fotodetector, condensador, fonte controlável, computador digital,  
10 câmara, trocador de calor entre outros aparatos, para a determinação e quantificação de aditivos detergentes presentes na gasolina aditivada.

Em contrapartida, a presente invenção utiliza uma pequena coluna cromatográfica que contém fase estacionária de natureza polar, que diferencia os componentes da mistura pela sua diferença de polaridade. Uma de suas vantagens é  
15 o baixo custo e a simplicidade.

Documento de patente **FR 2292411-A**, intitulado "*Procede et ensemble de compositions pour le dosage colorimetrique d'additif anti-glace a base de methoxy-2 ethanol dans les carburants*", trata da determinação colorimétrica de aditivos oxigenados, como o 2-metoxietanol, utilizados em gasolina de aviação. O  
20 método está baseado em uma reação química entre o aditivo e um sal, que altera o pH do meio permitindo, assim, a caracterização através de um indicador, azul de bromotimol ou vermelho de metila.

Os aditivos detergentes / dispersantes, objetos da presente invenção, não são objeto da citada referência.

25 Documento de patente **EP1471351-A1**, intitulado "*Analytical method for the detection and quantitation of fuel additives*", objetiva determinar a identidade do aditivo ou do pacote de aditivo em uma mistura de hidrocarbonetos, através de um sistema analítico. O método baseia-se na comparação de sinais de um pacote ou

de um aditivo já conhecido, com um sinal de um aditivo a identificar. Utiliza-se para tal cromatografia por permeação de gel (GPC) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com um detector de UV.

Documento de patente **US5755832**, intitulado "*Fuel additive concentrate containing Tagging material*", objetiva analisar um concentrado de aditivos  
5 contendo marcador de peso molecular de cerca de 15.000, que pode ser facilmente detectado através de cromatografia de exclusão por tamanho.

Documento de patente **WO 2008052997A1**, intitulado "*System for detecting basic target Species in a fuel composition*", refere-se a um método e  
10 kit para detectar uma espécie básica, tais como aditivos detergentes/dispersante em amostras de óleo diesel e outros derivados de petróleo, utilizando indicadores espectroscopicamente ativos, capazes de reagir com os aditivos detergentes dispersantes gerando alterações de cores detectáveis na região do ultra-violeta e do visível. Os indicadores são adicionados  
15 diretamente às misturas, sem separação prévia dos aditivos, que também podem ser identificados no campo, pela sua simplicidade. Destacada, no entanto, a interferência da natural coloração amarelada da gasolina, óleo diesel e óleos base lubrificantes e da mistura resultantes destas matrizes sem aditivos com o indicador adicionado, tornando-as amarronzadas em relação às cores resultantes  
20 das reações entre os aditivos detergentes/dispersantes e os indicadores adicionados. Nenhuma menção é feita à interferência de outros aditivos eventualmente utilizados em combustíveis, como é o caso do Brasil, onde as gasolinas aditivadas e o óleo diesel interior são propositalmente coloridos, para diferenciarem-se das gasolinas não aditivadas e do óleo diesel metropolitano.

25 Em contrapartida, a presente invenção propõe a separação prévia dos aditivos detergentes/dispersantes dos combustíveis, óleos lubrificantes ou qualquer outra solução de natureza hidrocarbônica, utilizando colunas com fase estacionária de natureza polar, isolando-as, portanto, dos demais constituintes

das misturas originais, o que permite uma posterior identificação sem possíveis interferentes.

Documento de patente US 4918020, intitulado "Analyzing marker dyes in liquid hydrocarbon fuels", refere-se a um método para analisar a presença de corante marcador em combustíveis, utilizando técnica de extração em fase sólida com colunas com fase estacionária de troca aniônica, e formação de complexos coloridos para detectar adulteração do combustível.

Do estado da técnica é possível verificar o interesse da sociedade em determinar a presença dos aditivos detergentes/dispersantes adicionados aos combustíveis, mais especificamente adicionados à gasolina, ao óleo diesel e aos óleos lubrificantes, bem como a necessidade do desenvolvimento de métodos de identificação destes aditivos em todo o mundo. No entanto, a maioria dos métodos propostos utiliza instrumentação analítica, sendo basicamente realizáveis em laboratório. No intuito de buscar uma solução para o problema do monitoramento da qualidade de combustíveis e óleos lubrificantes, a presente invenção visa descrever um método simples, barato, seguro e de fácil execução, passível de ser executado em campo, permitindo a identificação de aditivos detergentes/dispersantes presentes em fluidos de natureza hidrocarbônica, notadamente os combustíveis e óleos lubrificantes.

#### **OBJETO DA INVENÇÃO**

É um objeto da presente invenção descrever um processo para identificação de aditivos detergentes/dispersantes em fluidos de natureza hidrocarbônica, notadamente, gasolina, óleo diesel e óleos lubrificantes, através da diferença de comportamento cromatográfico. Mais especificamente, a identificação se baseia na diferença de comportamento cromatográfico entre os aditivos detergentes/dispersantes, de natureza polar, e os combustíveis e os óleos base dos lubrificantes, de natureza essencialmente hidrocarbônica, que determina uma acentuada diferença de retenção dos aditivos em sistema cromatográficos em fase

normal, isto é, com fases estacionárias polares. Ainda mais especificamente, a identificação é facilitada pelo fato dos aditivos serem prontamente separados dos combustíveis e óleos lubrificantes, ficando retidos na fase estacionária polar, sendo posteriormente "revelados" "in situ" pela adição de diversos indicadores ácido - base, em função de suas características básicas, tornando inequívoca a sua presença ou ausência dos aditivos. Mais especificamente ainda, o processo de identificação da presente invenção é bastante simples e pode ser utilizado pelo consumidor, pelo órgão fiscalizador, pelo produtor ou ainda pelo distribuidor.

É outro objeto da invenção fornecer um kit que possibilite a realização do ensaio em qualquer lugar, por operador não necessariamente qualificado tecnicamente, pela sua simplicidade de execução e interpretação dos resultados.

#### **DAS FIGURAS**

**Figura 1** - A figura mostra em (1) resultado positivo para presença de aditivos em combustíveis e óleos lubrificantes; e em (2) resultado negativo para presença de aditivos em combustíveis e óleos lubrificantes.

**Figura 2** - A figura 2-A mostra uma proveta graduada contendo gasolina aditivada (1), à qual é adicionada solução aquosa de cloreto de sódio (2), para a separação do etanol nela presente; a figura 2-B mostra a separação ocorrida, sendo que a fase inferior (3) contém água mais etanol, a fase superior (5) contém gasolina, e a região intermediária (4) representa o aumento de volume da fase aquosa, pela presença do etanol extraído.

**Figura 3** - A figura mostra como ocorre a preparação da coluna cromatográfica constituída de uma pipeta Pasteur (1), onde é colocado algodão (2), como suporte da fase estacionária sílica gel (3). Um combustível, sem etanol, ou óleo lubrificante é introduzido na coluna cromatográfica com auxílio de uma seringa (5), em que a conexão entre a saída da seringa e a coluna pode ser um "o ring" ou constituída de um segmento de tubo de borracha flexível (4).

**Figura 4** - A figura mostra o resultado positivo para presença de aditivos em gasolinas aditivadas, óleos diesel e lubrificantes com indicadores ácido base. Nos tubos foram testadas as concentrações de aditivo como, por exemplo, 400ppm (1), 200ppm (2), 100ppm (3) e de 50ppm (4). Se o indicador utilizado for o azul de bromofenol, é formado um anel de coloração azul, cuja intensidade diminui com o decréscimo da concentração do aditivo, sendo portanto proporcional à quantidade de aditivo presente. Se os indicadores utilizados forem o vermelho de fenol, vermelho de cresol ou púrpura de meta-cresol, um anel de coloração amarela será observado, com intensidade também proporcional às quantidades dos aditivos presentes.

**Figura 5** - A figura mostra o esquema do kit para identificação de aditivos detergentes/dispersantes em combustíveis e óleos lubrificantes. Em (1) ocorre a separação da gasolina do álcool através do teste da proveta, como descrito na figura 2. Um volume de 10 ml de gasolina aditivada, sem álcool, é inserido na coluna cromatográfica (3), com auxílio de uma seringa (2). A ocorrência da formação do anel é característico da presença de aditivo (4); já a ausência de aditivos (5), ou seja a não formação do anel, caracteriza fraude ao consumidor.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção, visando solucionar um problema encontrado no estado da técnica, irá descrever abaixo um processo simples, barato, seguro e de fácil execução para identificação de aditivos detergentes e/ou dispersantes em combustíveis e óleos lubrificantes. A presente invenção também descreverá um kit para ser usado no processo de monitoramento ora proposto.

O processo de monitoramento da presente invenção emprega princípios da cromatografia, em especial da cromatografia em coluna líquido-sólido por análise frontal (utilizada nas "Extração por Fase Sólida - EFS" - em inglês, SPE - *solid phase extraction*). A cromatografia frontal ocorre com introdução contínua de líquido a ser analisado, por exemplo, combustível ou óleo lubrificante, na coluna



cromatográfica. No entanto, outras técnicas cromatográficas, por eluição ou deslocamento, também podem ser utilizadas como, por exemplo, Cromatografia Líquida de Alta - Eficiência (CLAE) e Cromatografia por Permeação em Gel (GPC), que podem fornecer uma identificação quantitativa dos aditivos. No caso da

5 Cromatografia por Permeação em Gel (GPC), a separação dos aditivos detergentes e/ou dispersantes seria determinada pelos seus pesos moleculares médios que são superiores aos dos componentes hidrocarbônicos da gasolina e óleos diesel e lubrificantes. Neste caso os aditivos detergentes e/ou dispersantes seriam eluídos, preferencialmente, nas primeiras frações da cromatografia.

10 A cromatografia é um método físico-químico de separação de componentes de uma mistura, os quais são distribuídos entre duas fases: a fase estacionária e a fase móvel. A fase estacionária deve ser sólida ou estar atrelada a um sólido, de modo a não ser deslocada pela passagem da fase móvel. Já a fase móvel pode ser gasosa, líquida ou um fluido supercrítico. A seleção criteriosa do par fase

15 móvel/estacionária é determinante para o processo de separação. A separação dos componentes da mistura é resultado das suas migrações diferenciais entre as fases e conseqüentes retenções diferenciadas.

Para a verificação do deslocamento dos componentes da mistura ao longo do sistema cromatográfico, algumas vezes faz-se necessária a utilização de

20 "reveladores", normalmente sob formas visíveis a olho nu ou através de aplicação de luz ultravioleta e/ou através de indicadores visuais, capazes de mudar de cor em função de diversos fatores. Esses fatores podem ser, por exemplo, variação de pH, potencial elétrico, complexação com íons metálicos e adsorção em sólidos.

No processo em questão, utiliza-se a chamada análise frontal, que consiste

25 (i) na introdução contínua da amostra na coluna cromatográfica e (ii) na separação dos componentes polares mais retidos (no caso os aditivos) dos demais constituintes hidrocarbônicos apolares menos retidos (no caso combustíveis e óleos lubrificantes). Este processo possibilita a concentração dos aditivos no topo da

coluna, já que são os componentes mais retidos, gerando uma região alcalina, capaz de ser revelada pela adição de indicadores ácido-base. Esses indicadores são substâncias conhecidas por serem capazes de mudar de cor em função da variação de pH, devido a modificações em suas respectivas estruturas, fazendo-as absorver radiações eletromagnéticas em diferentes regiões do espectro da faixa do visível.

A título ilustrativo, a **Figura 1** mostra a constatação inequívoca da presença ou não de aditivos nos combustíveis ou óleos lubrificantes, ou seja, a presença, com a formação de um anel colorido no topo da coluna (**Figura 1.1**), ou a ausência, com a não formação do referido anel colorido. A mudança de cor dos indicadores ácido base ocorre em função da variação do pH. A intensidade da coloração dos anéis formados é proporcional à quantidade de aditivos presentes no fluido hidrocarbônico, sendo possível, portanto, uma estimativa das suas respectivas quantidades, desde que se disponha de escala de intensidades das cores dos anéis formados em função da concentração dos aditivos.

Os exemplos a seguir ilustram o uso do processo de monitoramento através da identificação de aditivos em combustíveis e óleos lubrificantes e do kit da presente invenção.

**Exemplo 1 - Procedimento experimental para ensaio de identificação de aditivos detergentes/dispersantes, de caráter básico, em gasolinas com eles aditivadas.**

O procedimento consiste simplesmente em (i) uma separação cromatográfica dos aditivos detergentes/dispersantes, de caráter básico, do fluido hidrocarbônico que os contém (gasolinas, óleo diesel, óleos lubrificantes), numa pequena coluna constituída de uma pipeta Pasteur contendo um adsorvente polar (por exemplo, sílica), que os retém, preferencialmente, no topo, seguida da (ii) revelação de sua presença pela adição de indicadores ácido-base, pela formação de um anel colorido.

Neste procedimento foram testadas tanto gasolinas aditivadas comerciais de diversos distribuidores (por exemplo: Shell, Petrobrás, Ipiranga, Esso e Repsol) como gasolinas aditivadas, usadas como referências, preparadas a partir da adição de aditivos detergentes/dispersantes disponíveis. Gasolinas não aditivadas da REDUC e da Refinaria Manguinhos também foram testadas, constituindo-se nos ensaios em branco.

Diversos aditivos foram testados, dentre eles o EC 5345 A, EC 5345 VERDE, EC 5345 VERMELHO, EC 5812 A (gentilmente fornecidos pela Empresa Carbono SA), os codificados por razões de sigilo como A, B, C, D, G, W e T (gentilmente fornecidos pelo CPT/ANP) e LUBRIZOL 8129P (gentilmente fornecido pela Lubrizol, sob forma de uma solução com 400 ppm em gasolina A).

O ensaio de identificação da presença de aditivos detergentes/dispersantes, objeto desta patente, em gasolinas contendo etanol, como ocorre no Brasil, deve ser precedido pela retirada do etanol da gasolina que o contenha, já que o ensaio proposto no presente pedido de patente deve ser realizado na gasolina, sem etanol.

A extração do etanol da gasolina pode ser feita utilizando o mesmo procedimento do chamado "Ensaio de proveta", para a determinação do teor de álcool em gasolinas, segundo a ABNT NBR 13992/08. Este ensaio, pela sua simplicidade, pode também ser realizado nos postos de distribuição, por determinação da ANP, caso seja solicitado pelo cliente/consumidor. O "Ensaio de proveta", conforme visualizado pela Figura 2, consiste em:

- Adicionar 50 ml de gasolina que contém etanol e posteriormente 50 ml de solução aquosa 10 % p/v de cloreto de sódio, numa proveta graduada de 100 ml, com tampa.

- Após agitação das duas fases formadas, a fase inferior conterá água e o etanol originalmente presente na gasolina, e a fase superior conterá a gasolina sem álcool.

- Retirar 10ml de gasolina sem álcool da camada superior da proveta, através de uma seringa hipodérmica comum.

A seguir são descritas as etapas para a realização do procedimento experimental para ensaio de identificação de aditivos detergentes/dispersantes, de caráter básico, em gasolinas com eles aditivadas.

1. Preparação da coluna cromatográfica constituída de uma pipeta Pasteur, onde foi introduzido um pedacinho de algodão no seu interior, como suporte da fase estacionária, constituída de cerca de 1g de sílica gel, com granulação entre 0,063 - 0,200mm, como fase estacionária.
2. Introdução de 10ml de combustível, preferencialmente gasolina, sem etanol na coluna cromatográfica (descrita no item 1), com auxílio de uma seringa descartável de plástico ou de vidro, de 10ml. A conexão entre a saída da seringa e a coluna pode ser um "o ring", ou constituída de um segmento de tubo de borracha flexível (Vide Figura 3).
3. Adição de 1ml solução alcoólica entre 0,01% e 1% do indicador ácido-base escolhido, sendo a solução a 0,1% a preferida, seguido da adição de 10ml de etanol absoluto PA, para remover o excesso de indicador, ambas através da seringa hipodérmica. No caso do aditivo estar presente no combustível, será observado um anel colorido permanente na parte superior da coluna, cuja intensidade da cor será proporcional à quantidade de aditivo presente (Vide Figura 4). Caso não haja a presença do aditivo, não haverá a formação do anel colorido.

É importante notar que a escolha dos indicadores se baseia na sua solubilidade em etanol 98% e nas várias faixas de viragem, ou seja, nem muito ácidas e nem muito básicas, em função do caráter levemente básico esperado para os aditivos detergentes/dispersantes, o que ocorre devido à existência de grupamentos aminas presentes nas suas estruturas. Foram bem sucedidos nos ensaios para a determinação da presença dos aditivos detergentes/dispersantes,

de natureza alcalina, os seguintes indicadores: vermelho de fenol, púrpura de metacresol, vermelho de cresol e azul de bromofenol.

O processo de identificação resulta das características de polaridade, basicidade e faixa de peso molecular, encontrados nos atuais aditivos  
5 detergentes/dispersantes, utilizados nas diversas formulações dos fabricantes desses aditivos, no Brasil e no exterior. Estes aditivos são constituídos de poliéteres-amina e polibutenos-amina, cujas características, anteriormente descritas, os fazem interagir fortemente com fases estacionárias polares, no processo cromatográfico que ocorre no dispositivo. A sua retenção na fase  
10 estacionária viabiliza sua "revelação" por um indicador ácido-base, que muda de cor em função de faixas de pH. Neste caso, um pH alcalino se estabelece na região da coluna onde está retido o aditivo, permitindo a mudança de cor do indicador utilizado. Caso não haja aditivos, não haverá sua respectiva retenção nem a formação da região alcalina, sem a conseqüente formação do anel colorido.

15 Nas amostras de gasolinas sem aditivos, utilizadas como branco, não houve a formação de anéis coloridos indicativos da presença de aditivos detergentes/dispersantes básicos; já nas amostras de gasolinas consideradas padrão, contendo aditivo detergente/dispersante básico houve a formação de anéis coloridos, indicativos da presença de aditivos detergentes/dispersantes básicos.  
20 Nas gasolinas aditivadas comerciais, oriundas de cinco diferentes distribuidoras, a formação de anéis ocorreu de forma semelhante.

As amostras utilizadas no "Teste do dispositivo" foram preparadas utilizando-se 100ml do combustível de teste, aditivando-as nas seguintes concentrações: (a) 400ppm, (b) 200ppm, (c) 100ppm e (d) 50ppm. Os aditivos  
25 utilizados, fornecidos pelo CPT/ANP (Centro de Pesquisas Tecnológicas/Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis), foram de sete tipos, denominados: A, B, C, D, G, W e T. Já os aditivos fornecidos pela empresa Carbono S/A foram: EC 5345, EC 5345 A VERDE, 5345 A VERMELHO, EC 5812 A e o aditivo Lubrizol

8129P, da empresa LUBRIZOL S/A, que a própria empresa utilizou para aditivar uma gasolina, gerando uma gasolina aditivada de referência, na concentração de (a) 400ppm, da qual foram realizadas as diluições (b) 200ppm, (c) 100ppm e (d) 50ppm.

#### Teste em Branco.

- 5 O teste em branco foi realizado com gasolinas A fornecidas por duas refinarias do Rio de Janeiro, as quais obtiveram o mesmo resultado, independente do indicador utilizado, indicando a ausência de aditivos.

Como a gasolina A é isenta tanto de componentes oxigenados como de aditivos detergentes/dispersantes, ela foi utilizada como branco no teste do  
10 dispositivo, o que significa a não formação do anel colorido no dispositivo.

#### Teste do dispositivo com gasolinas aditivadas padrão

Todas as amostras de gasolinas aditivadas padrão foram submetidas a um branco, envolvendo gasolinas, sem aditivo. As gasolinas foram preparadas com os aditivos fornecidos e tiveram a concentração variando entre 50ppm a 400ppm.

- 15 Teste do dispositivo para a identificação de aditivos em gasolina aditivadas comerciais.

Para a utilização do dispositivo, com a finalidade de identificação de aditivos em gasolinas comerciais aditivadas, é necessária a retirada do álcool contido neste combustível, visto que este solvente está envolvido no processo  
20 cromatográfico.

A retirada do álcool é realizada através do teste de teor alcoólico (NBR 13992, 2003), como ilustrado na Figura 2, que pela sua simplicidade pode ser realizado em qualquer posto de gasolina. A gasolina aditivada, sem álcool, é então inserida no dispositivo para a identificação do aditivo.

- 25 Os testes realizados com as gasolinas, sem aditivos e sem álcool, com o indicador azul de bromofenol, servem tanto como teste em branco como para mostrar os indicadores compatíveis com o dispositivo, por isso decidiu-se por utilizá-lo inicialmente.

O indicador azul de bromofenol (3,3,5,5-tetrabromofenolsulfonftaleína) foi dissolvido em uma solução alcoólica de 0,1% p/v. Este indicador possui em solução alcoólica de coloração laranja, mas na presença de aditivos detergentes/dispersantes presentes nas gasolinas aditivadas o indicador possui coloração azul intensa.

Dentre as soluções de indicadores que foram testadas, ou seja, soluções alcoólicas entre 0,01% e 1% p/v, a concentração que demonstrou melhor resultado foi a de 0,1% p/v, por isso esta foi a concentração utilizada para o teste inicial com indicador de azul bromofenol.

Outros indicadores ácido-base, que também foram testados no processo de monitoramento de combustíveis e óleos lubrificantes, encontram-se elencados na Tabela 1.

**Tabela 1\*:** Indicadores ácido-base testados no processo para monitoramento da qualidade de combustíveis e óleos lubrificantes.

Indicador	pH	Variação de Cor
Azul de bromofenol	3,2 - 5,0	Amarelo - Azul
Vermelho de Fenol	6,8 - 8,2	Amarelo - Vermelho
Fenolftaleína	8,0 - 10,0	Incolor - Rosa
Vermelho de Cresol	7,0 - 8,8	Amarelo - Vermelho
Púrpura de m - cresol	7,4 - 9,0	Púrpura - amarelo
4 - Nitrofenol puro	5,0 - 7,0	incolor - Amarelo claro
Timolftaleína	8,8 - 10,5	Incolor - Azul
Azul de Timol	2,0 - 9,0	Amarelo - Azul
Vermelho de Metila	4,8 - 6,0	Vermelho - Amarelo

\* Fonte: Vogel; Análise Química Quantitativa, 6ª edição LTC, 2002; pág 187.

Embora todos os indicadores ácido-base constantes da Tabela 1 terem sido testados, obteve-se resultado positivo com os indicadores vermelho de cresol,

púrpura de metacresol, vermelho de fenol e azul de bromofenol. Este último, entretanto, foi o que apresentou melhor resultado, por isso abaixo estão mostrados os resultados obtidos com este indicador.

- 5 a) Resultados com o indicador Azul de Bromofenol - Os resultados encontram-se elencados na Tabela 2.

**Tabela 2 - Resultado com o indicador Azul de Bromofenol**

<b>Amostras</b>	<b>Concentração</b>	<b>Resultados</b>
Gasolina A* Branco	-	Negativo
Gasolina A* com aditivo A	400ppm	Positivo
Gasolina A* com aditivo B	400ppm	Positivo
Gasolina A* com aditivo C	400ppm	Positivo
Gasolina A* com aditivo D	400ppm	Positivo
Gasolina A* com aditivo G	400ppm	Positivo
Gasolina A* com aditivo W	400ppm	Positivo
Gasolina A* com aditivo T	400ppm	Positivo
Gasolina A* com aditivo lubrizol 8129P	400ppm	Positivo
Gasolina A* com aditivo 5812 A	400ppm	Positivo
Gasolina A* com aditivo 5345 A	400ppm	Positivo
Gasolina A* com aditivo 5345 verde	400ppm	Positivo
Gasolina A* com aditivo 5345 vermelho	400ppm	Positivo
Gasolinas comerciais** aditivadas BB	-	Positivo
Gasolinas comerciais** aditivadas Esso	-	Positivo
Gasolinas comerciais** aditivadas Repsol	-	Positivo
Gasolinas comerciais** adtivadas Shell	-	Positivo
Gasolinas comerciais** aditivadas Ipiranga	-	Positivo

\* Gasolina A = gasolina isenta de álcool



\*\* Gasolinas Aditivadas Comerciais = Concentrações dos aditivos não é conhecida. Ainda não existe ensaio aprovado da ANP para este fim.

O azul de bromofenol, cuja faixa de viragem fica entre pH 3,2 e 5,0, como mostrado na Tabela 1, apresenta resposta positiva para qualquer tipo de aditivo utilizado. Por isso, pode-se dizer que foi o indicador que apresentou melhor resultado para o dispositivo de identificação de aditivos em gasolinas aditivadas. Daí ser considerado o indicador protagonista, o qual foi também utilizado nos testes para o dispositivo para gasolinas comerciais.

#### **Exemplo 2 - Procedimento experimental para ensaio de identificação de detergentes/dispersantes, de caráter básico, em óleo lubrificante**

O procedimento que será descrito para análise de aditivo em óleo lubrificante é semelhante ao descrito anteriormente para análise de aditivo detergente/dispersante em gasolina aditivada.

Utiliza-se uma técnica simples que consiste na diluição da amostra de 0,5ml de óleo lubrificante em 100ml de gasolina A, ou seja, isenta de álcool. A diluição neste caso é necessária, visto que a concentração de aditivos em óleos lubrificantes é muito maior que a verificada para a gasolina.

O procedimento a seguir é similar ao da gasolina. No caso do aditivo estar presente no óleo lubrificante, será observado um anel colorido na parte superior da coluna, cuja intensidade da cor será proporcional à quantidade de aditivo presente (Vide Figura 4). Já no caso de não haver a presença do aditivo, como em um óleo lubrificante base, não haverá o anel colorido (Vide Figura 1).

As etapas seguidas pelo referido procedimento foram as seguintes:

1. Diluição da amostra de óleo lubrificante - A amostra de óleo lubrificante deve ser diluída em gasolina A, isenta de álcool, em uma proporção de 0,5/100ml;
2. Adição de 10ml da amostra de óleo lubrificante diluído, através da seringa hipodérmica com o auxílio de um "o ring", a uma pipeta Pasteur, contendo 1g de sílica (Vide Figura 3);

3. Adição de 1ml de solução do indicador ácido-base, também com a seringa;  
e finalmente

4. Adição de cerca de 10ml de etanol absoluto PA, para remover o excesso de indicador. Caso haja presença do aditivo, um anel colorido permanecerá (Vide Figura 4); caso contrário, não haverá formação do anel colorido (Vide Figura 1).

a) Resultados com o indicador Azul de Bromofenol - Os resultados encontram-se elencados na Tabela 3.

**Tabela 3: Resultado com indicador azul de bromofenol**

Amostras	Resultados	Concentração
Óleo lubrificante base	negativo	-
Óleo lubrificante aditivado	positivo	400ppm
Óleo lubrificante comercial Ipiranga	positivo	-

**Exemplo 3** - Procedimento experimental para ensaio de identificação de detergentes/dispersantes, de caráter básico, em óleo diesel

O procedimento para óleo diesel é similar ao da gasolina e do óleo lubrificante. No caso do aditivo estar presente no óleo diesel, será observado um anel colorido na parte superior da coluna, cuja intensidade da cor será proporcional à quantidade de aditivo presente. Já no caso de não haver a presença do aditivo, como em um óleo diesel não aditivado, não haverá o anel colorido (Vide Figura 1).

As etapas seguidas pelo referido procedimento foram as seguintes:

1. Adição de 10ml da amostra de óleo diesel, através da seringa hipodérmica com o auxílio de um "o ring", a uma pipeta Pasteur, contendo 1g de sílica (Vide Figura 3);

2. Adição de 1ml de solução do indicador ácido-base, também com a seringa; e finalmente.

3. Adição de cerca de 10ml de etanol absoluto PA, para remover o excesso de indicador. Caso haja presença do aditivo, um anel colorido permanecerá (Vide Figura 4); caso contrário, não haverá formação do anel colorido (Vide Figura 1).

**Tabela 4: Resultado com indicador azul de bromotimol**

Amostras	Concentração	Resultados
Diesel comum	-	negativo
Diesel aditivado	400ppm	positivo
Diesel comercial aditivado	-	positivo

5 Dos aditivos testados para o óleo diesel todos obtiveram o mesmo resultado, sem diferença de aspecto ou cor no anel formado.

Embora os aditivos possuam um caráter básico, devido à presença de aminas, a resposta positiva depende da interação química entre os indicadores, a sílica, os aditivos e o solvente utilizado. Observou-se que, dos oito indicadores  
10 testados, somente os muito básicos (ou seja, acima de pH 8), e os muito ácidos (ou seja, pH entre 1 e 3) não se mostraram adequados a funcionarem como identificadores de aditivos para óleo diesel.

Através do processo e do dispositivo aqui descritos é possível identificar semiquantitativamente a presença ou a ausência de aditivos  
15 detergentes/dispersantes em combustíveis e em óleos lubrificantes.

Estes resultados demonstram que o método aqui descrito caracteriza-se por ser simples eficaz e viável economicamente, sendo o mesmo capaz de indicar a ausência ou a presença de aditivos detergentes e/ou dispersantes em combustíveis e óleos lubrificantes.

20 O processo de identificação de aditivos em combustíveis e óleos lubrificantes, descrito na presente invenção, pode ser implementado através de um kit constituído por materiais e reagentes simples, tais como: proveta graduada de 100ml com tampa; proveta graduada de 50ml; solução aquosa de cloreto de sódio

10%p/v; seringas descartáveis de plástico ou de vidro de 10ml; etanol absoluto PA; pipetas Pasteur contendo 1g de sílica gel de granulação 0,063-0,200mm suportadas por pedaço de algodão e solução 0,1% de indicador ácido-base, preferencialmente o azul de bromofenol. Também poderão ser usados como indicador vermelho de fenol, púrpura de metacresol e vermelho de cresol.

Os versados na arte entenderão que pequenas modificações relacionadas tanto no processo para monitoramento da qualidade de combustíveis e óleos lubrificantes como no kit para realizar o monitoramento, ambos descritos no presente relatório, estarão incluídas no escopo da invenção.

### REIVINDICAÇÕES

1) Processo para monitoramento da qualidade de combustíveis e óleos lubrificantes caracterizado por identificar aditivos detergentes e/ou dispersantes em  
5 gasolinas, óleo diesel aditivados e óleos lubrificantes, ou qualquer outro fluido hidrocarbônico que contenha aditivos detergentes e/ou dispersantes, através da utilização de uma técnica que emprega princípios da cromatografia que consiste nas seguintes etapas:

(i) introdução contínua da amostra na coluna cromatográfica, constituída de  
10 uma pipeta Pasteur contendo um adsorvente polar, e

(ii) separação dos componentes polares mais retidos, presentes no topo da coluna, dos demais constituintes hidrocarbônicos apolares menos retidos (abaixo), sendo que na pipeta Pasteur é introduzido um pedaço de algodão, como suporte da fase estacionária, constituída de um adsorvente polar, preferencialmente de  
15 cerca de 1g de sílica gel, com granulação entre 0,063 - 0,200mm;

sendo que a introdução contínua da amostra é feita com auxílio de uma seringa descartável, de plástico ou de vidro, de 10ml, em que a conexão entre a saída da seringa e a coluna seja um "o ring" ou constituída de um segmento de tubo de borracha flexível, e

20 (iii) revelação da presença dos componentes polares, constituídos pelos aditivos detergentes e/ou dispersantes, que ocorre pela adição, através de uma seringa hipodérmica, de 1ml solução alcoólica entre 0,01% e 1%, preferencialmente 0,1%, de um indicador ácido-base, seguido da adição de 10ml de etanol absoluto PA, para remover o excesso de indicador.

25 2) Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de, no caso de gasolinas que contenham etanol, o ensaio de identificação deve ser precedido pela retirada do etanol da gasolina usando o Ensaio de Proveta, que consiste em:

- adição de 50ml de gasolina que contém etanol e, posteriormente, 50ml de solução aquosa 10%p/v de cloreto de sódio, em uma proveta graduada de 100ml, com tampa;

5       - após agitação, formação de duas fases, sendo que a fase inferior contém água e o etanol originalmente presente na gasolina, e a fase superior contém gasolina sem álcool; e

- retirada de 10ml de gasolina sem álcool da camada superior da proveta, através de uma seringa hipodérmica comum.

10       **3) Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da cromatografia empregada ser preferencialmente a cromatografia em coluna líquido-sólido com fase estacionária polar, por análise frontal, ou ainda a cromatografia líquida de alta-eficiência ou a cromatografia por permeação em gel.**

15       **4) Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato dos componentes polares mais retidos serem os aditivos, de caráter básico, e os constituintes hidrocarbônicos apolares menos retidos serem os combustíveis e os óleos lubrificantes.**

20       **5) Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da (a) presença de aditivos nos combustíveis ou óleos lubrificantes ser constatada pela formação de um anel colorido no topo da coluna, enquanto a ausência de aditivos ser constatada pela não formação do referido anel colorido.**

**6) Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato da intensidade da coloração dos anéis formados ser proporcional à quantidade de aditivos presentes no fluido hidrocarbônico.**

25       **7) Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de utilizar indicadores ácido base, preferencialmente, o Azul de Bromofenol, ou ainda o Vermelho de Fenol, o Vermelho de Cresol, a Púrpura de M-Cresol, entre outros.**

**8) Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato do monitoramento da qualidade dos combustíveis poder**

ser realizado pelo consumidor, pelo produtor, pelo distribuidor e pelo órgão fiscalizador.

**9) kit para realizar o processo de monitoramento como descrito nas reivindicações 1 a 8, caracterizado por ser constituído por:**

- 5
  - Proveta Graduada de 100ml, com tampa;
  - Proveta Graduada de 50ml, comum;
  - Solução aquosa de cloreto de sódio 10%p/v;
  - Seringas descartáveis de plástico ou vidro de 10ml;
  - Etanol Absoluto PA;
- 10
  - Pipetas Pasteur contendo 1g de sílica gel, de granulação 0,063-0,200mm suportada por pedacinho de algodão;
  - Solução 0,1%p/v de indicador (preferencialmente azul de bromofenol), contendo cerca de 0,1g de indicador em 100ml de etanol absoluto PA.

**10) Kit, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por ser de fácil utilização**  
15 **pelo consumidor, pelo produtor, pelo distribuidor e pelo órgão fiscalizador.**

FIGURAS

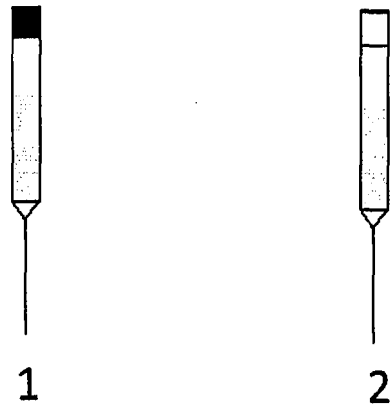


Figura 1

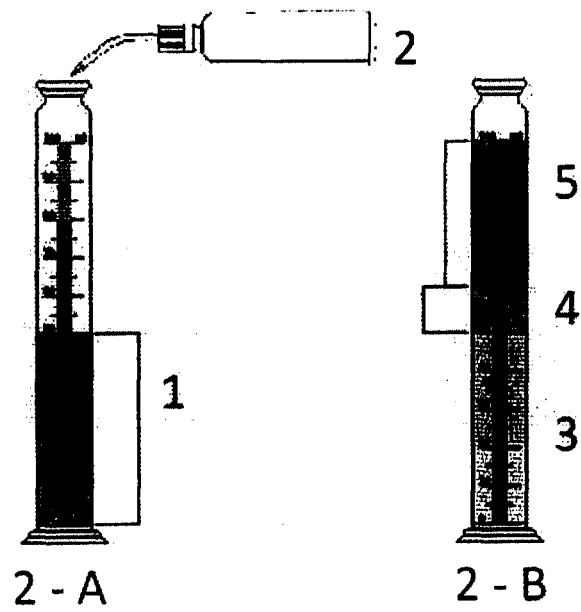


Figura 2



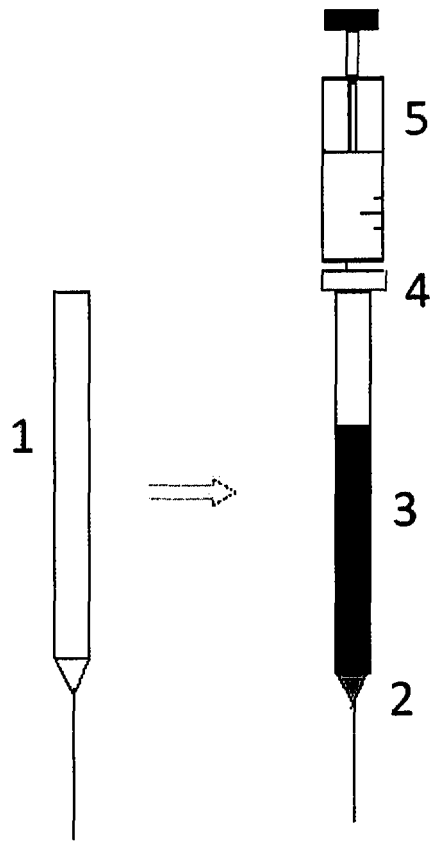


Figura 3

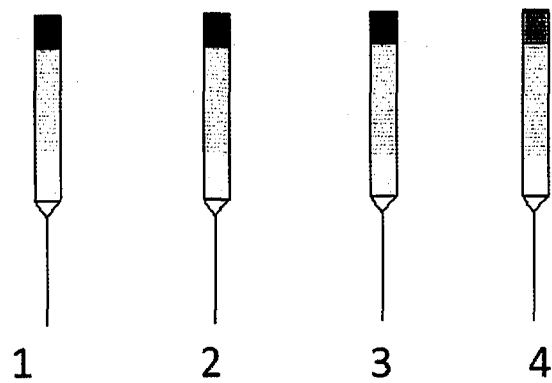


Figura 4

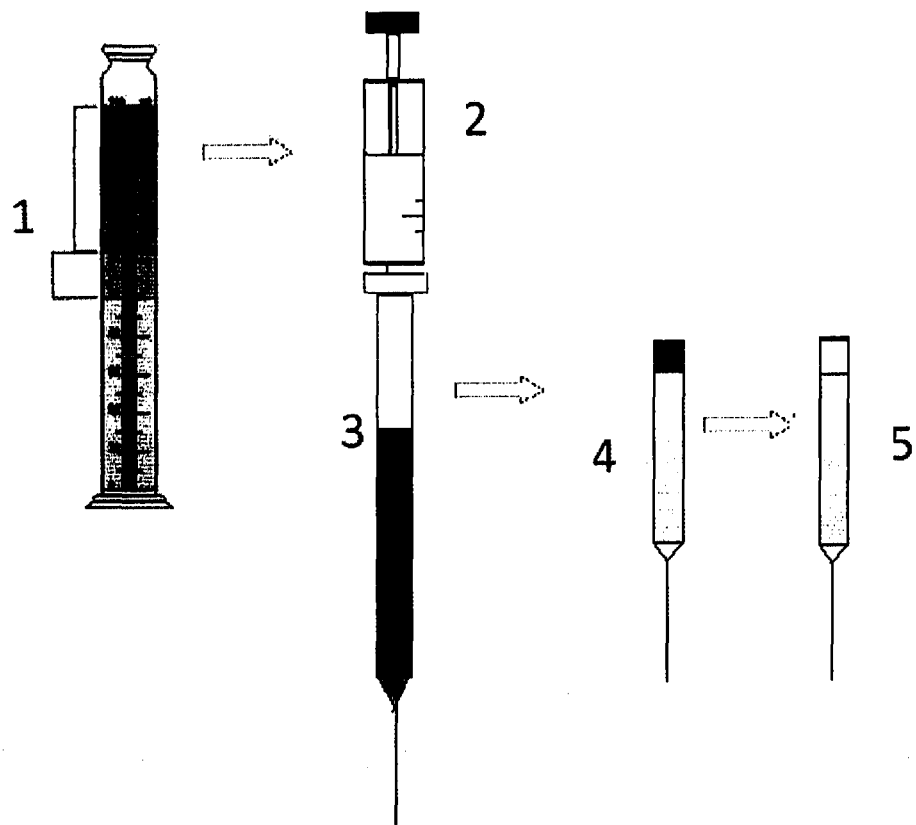


Figura 5

**RESUMO****"PROCESSO PARA MONITORAMENTO DA QUALIDADE DE COMBUSTÍVEIS  
E ÓLEOS LUBRIFICANTES E KIT PARA REALIZAR O REFERIDO  
MONITORAMENTO"**

5        A presente invenção descreve um processo para monitoramento da qualidade de combustíveis e óleos lubrificantes, e também um kit para realizar o referido monitoramento. O processo de monitoramento identifica aditivos detergentes/dispersantes em fluidos hidrocarbônicos que os contenha, preferencialmente combustíveis e óleos Lubrificantes com eles aditivados através  
10 da diferença de comportamento cromatográfico. Isto porque os aditivos detergentes/dispersantes são polares e têm natureza básica, enquanto os combustíveis (gasolina e óleo diesel) e os óleos base lubrificantes têm natureza essencialmente hidrocarbônica. O processo de monitoramento da presente invenção é simples, barato, seguro e de fácil execução e pode ser utilizado quer pelo  
15 consumidor e órgão fiscalizador, quer pelo produtor ou distribuidor.